

Partial English Translation of
LAID OPEN unexamined Japanese Patent Application
Publication No. 10-307288

[Claim 1] A liquid crystal element comprising: a pair of substrates having electrodes forming pixels, at least one of the substrates being transparent; and a composite film held between the substrates and including a resin wall and liquid crystals exhibiting cholesteric phase, wherein the composite film includes at each of the pixels a plurality of regions which are different from each other in one or more of the density, the alignment pitch and the shape of the resin wall.

[Claim 3] The liquid crystal element of Claim 1 or 2, wherein the liquid crystals exhibiting the cholesteric phase have a selective reflection wavelength in a visible region.

[0024] For driving the liquid crystal element using liquid crystals exhibiting the cholesteric phase by applying a voltage, the orientation of the liquid molecules is exchanged between planer orientation and focal conic orientation by applying either of high and low pulse voltage. This orientation is stably maintained even after the voltage application stops. The liquid crystals exhibiting the cholesteric phase selectively reflect a light having a wavelength corresponding to a product of the helical pitch and a mean reflectance of the liquid crystals in the planer orientation where the helical axes are arranged perpendicular to the substrates. If liquid crystals of which selective reflection wavelength are respectively in a red color region, a blue color

region and a green color region, for example, the respective liquid crystals selectively reflect lights having the respective wavelengths in the planer orientation, thereby they are colored to seem red, blue and green, respectively. In addition, lamination of each colored liquid crystal layer enables multicolor display. When the selective wavelength is set within an inferred region, they seem transparent. In chiral nematic liquid crystals, the selective reflection wavelength can be adjusted by adjusting the helical pitch by adjusting an additive amount of the chiral agent.

[0025] Also, the liquid crystals exhibiting the cholesteric phase scatter an incident light in the focal conic orientation that the helical axes are oriented irregularly, so that they seem opaque. A shorter helical pitch of the cholesteric liquid crystals leads to less light scattering and to orientation of the helical axes substantially parallel with respect to the substrates. Thereby, nearly transparent state is obtained. Thus, exchange between the planer orientation and the focal conic orientation enables to display selective reflection (planer orientation) - transparent (focal conic orientation) - selective reflection (planer orientation) - opaque (focal conic orientation) or transparent (planer orientation) - opaque (focal conic orientation).

[0026] If the selective reflection wavelength is set within the visible region and an arbitral background color layer is provided at the outside of one of the substrates, display of selective reflection (planer orientation) - background color (focal conic orientation) is enabled. As the liquid crystals exhibiting the cholesteric phase, a liquid crystal element having a selective reflection wavelength in the visible region is typically used in the preferred embodiment of the present invention.

[0029] In the liquid crystal element in the preferred embodiment of the present invention, the composite film includes within each pixel a plurality of regions which are different in one or more of the density, the alignment pitch and the shape of the resin walls. Therefore, the degree of voltage division of the applied voltage due to the existence of the resin is different in the regions. As a result, the magnitude of the voltage to be actually applied to the liquid crystals is different in the regions. Also, while the movement of the liquid crystal molecules is restricted by an interaction (anchoring) with the resin wall, the extent of the movement is different according to the shape of the resin wall, and the like. Accordingly, drive voltages required for setting the respective regions to be in a given state are different, and the reflectance when a given voltage is applied is different in the respective regions.

[0030] Fig. 2(A) schematically shows the relationship between the magnitude of the pulse voltage to be applied between the transparent electrodes 2a, 2b of the liquid crystal element in Fig. 1(A) and the reflectance of the regions A1 to A4. Wherein the liquid crystals are in the planer orientation at an initial stage. The respective regions are requires respectively different voltages for exchanging the orientation to the focal conic orientation (low reflectance) and respectively different voltages for exchanging it again to the planer orientation (high reflectance). Further, Fig. 2(B) schematically shows the relationship between the magnitude of the pulse voltage and the reflectance of the entirety of one pixel including the regions A1 to A4 in this case. Since the reflectance of the entirety of one pixel is a mean value of the reflectances of all the regions, multiple reflectances can be obtained between the reflectance when the regions A1 to A4 are all in the planer

orientation and the reflectance when the regions A1 to A4 are all in the focal conic orientation. Thus, a multiple gray shades display can be attained by adjusting the magnitude of the voltage to be applied to the composite film. For example, the use of the cholesteric liquid crystals adjusted so that the selective reflection wavelength is in the green color region enables the gray shades display between green color and black color.

[0031] Preferably, a voltage V_1 capable of exchanging to the focal conic orientation the orientation of the region A4, which requires the highest voltage for exchanging the orientation from the planer orientation to the focal conic orientation, is lower than a voltage V_2 capable of exchanging to the planer orientation the orientation of the region A1, which requires the lowest voltage for exchanging again the orientation. As a result, the lowest reflectance when the regions are all in the focal conic orientation can be obtained. Further, since the liquid crystal element in the preferred embodiment of the present invention has an excellent self-maintenance characteristic with the resin wall, display change due to an external pressure hardly occurs even with a soft substrates. Referring to an extreme case, the composite film may be held by a pair of film substrate to obtain a sheet like liquid crystal element.



(19)

(11) Publication number:

10307288 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 09119981

(51) Intl. Cl.: G02F 1/1333 G02F 1/13 G02F 1/1339

(22) Application date: 09.05.97

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 17.11.98

(84) Designated contracting states:

(71)

Applicant: MINOLTA CO LTD

(72) Inventor: HATANO TAKUJI
OKADA MASAKAZU

(74)

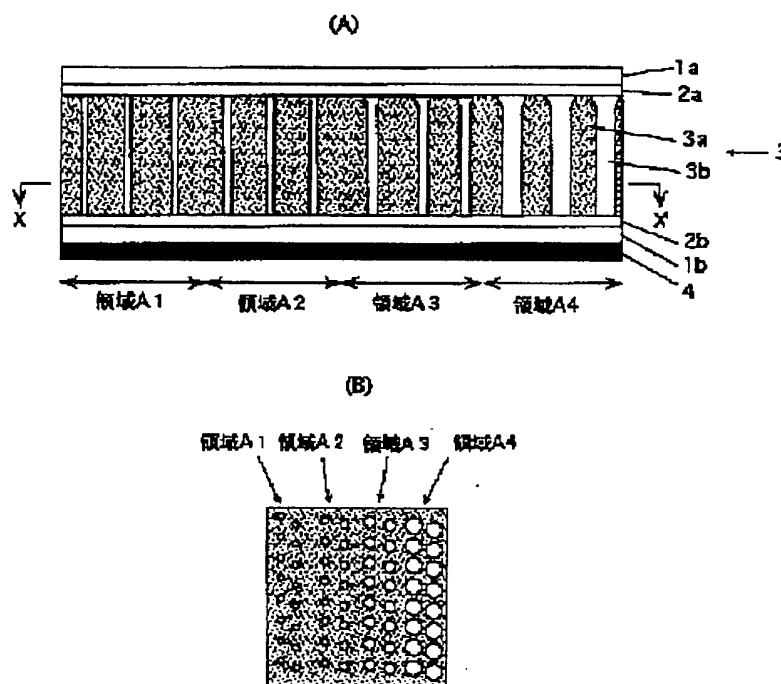
Representative:

(54) LIQUID CRYSTAL ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide liquid crystal elements and their manufacturing method in which a multigradation display is easily conducted by employing the liquid crystals indicating a cholesteric phase, to provide a manufacturing method of the liquid crystal elements which are held between a pair of substrates in which at least one of the substrates is transparent and the substrate and have a composite film which includes resin walls and the liquid crystals and to provide a manufacturing method of the liquid crystals without being affected by an unhardened resin precursor, without containing the liquid crystals in the resin walls and capable of producing the liquid crystals by selecting resin from a wide range.

SOLUTION: This liquid crystal elements are provided with substrates 1a and 1b having a pair of electrodes 2a and 2b in which at least one of them is transparent and a composite film 3 which is held between the substrates 1a and 1b and include resin walls 3b and liquid crystals 3a indicating a cholesteric phase and in which electrodes 2a and 2b form a pixel. The composite film 3 is made so that plural regions exist in the state that the density of the resin walls, the array pitch and one or more than two of the shapes are mutually different in one pixel.



COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(51) Int.Cl.⁸G 0 2 F 1/1333
1/13
1/1339

識別記号

1 0 1
5 0 0

F I

G 0 2 F 1/1333
1/13
1/13391 0 1
5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-119981

(22) 出願日 平成9年(1997)5月9日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル

(72) 発明者 波多野 卓史

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 岡田 真和

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内

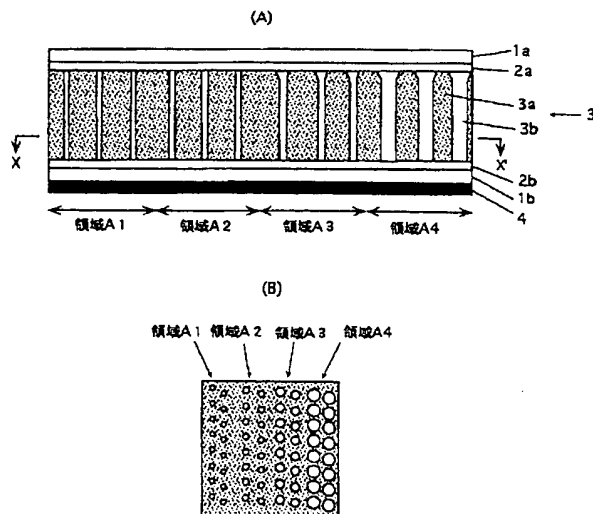
(74) 代理人 弁理士 谷川 昌夫

(54) 【発明の名称】 液晶素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 コレステリック相を示す液晶を用いて容易に多階調表示を行うことができる液晶素子及びその製造方法、並びに、少なくとも一方が透明である1対の基板と、該基板間に保持され、樹脂壁及び液晶を含む複合膜とを有する液晶素子を製造する方法であって、未硬化の樹脂前駆体の影響が無く且つ樹脂壁中に液晶を含まない液晶素子が得られ、また広い範囲から樹脂を選択して製造できる液晶素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方が透明な1対の電極2a、2b付き基板1a、1bと、基板1a、1b間に保持され、樹脂壁3b及びコレステリック相を示す液晶3aを含む複合膜3とを有し、電極2a、2bが画素を形成している液晶素子であって、複合膜3は1画素内に樹脂壁の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が互いに異なる複数の領域が存在するものである液晶素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明な1対の電極付き基板と、該基板間に保持され、樹脂壁及びコレステリック相を示す液晶を含む複合膜とを有し、該電極が画素を形成している液晶素子であって、前記複合膜は1画素内に前記樹脂壁の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が互いに異なる複数の領域が存在するものであることを特徴とする液晶素子。

【請求項2】 前記樹脂壁が柱状のものである請求項1記載の液晶素子。

【請求項3】 前記コレステリック相を示す液晶が、可視域に選択反射波長を有するものである請求項1又は2記載の液晶素子。

【請求項4】 1画素内の全領域の液晶をフォーカルコニック配列にすることができる請求項1から3のいずれかに記載の液晶素子。

【請求項5】 少なくとも一方が透明な1対の電極付き基板間に光硬化性樹脂の前駆体と液晶との混合物を保持させ、透明な基板側からマスク露光により前記混合物を重合相分離させて樹脂壁及び液晶を含む複合膜を形成するようにし、前記マスク露光においては、1画素内に樹脂壁の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が互いに異なる複数の領域が形成されるようにし、各画素に対応する部位に露光用開口を有し、且つ、該露光用開口の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が互いに異なる複数の領域を有するフォトマスクを用いることを特徴とする請求項1記載の液晶素子の製造方法。

【請求項6】 前記マスク露光に用いるフォトマスクとして、前記樹脂壁を柱状に形成する露光用開口を有するフォトマスクを用いる請求項5記載の液晶素子の製造方法。

【請求項7】 前記光硬化性樹脂が、単官能又は多官能のアクリレート又はメタクリレートである請求項5又は6記載の液晶素子の製造方法。

【請求項8】 前記液晶がコレステリック相を示す液晶である請求項5、6又は7記載の液晶素子の製造方法。

【請求項9】 前記コレステリック相を示す液晶が、可視域に選択反射波長を有するものである請求項8記載の液晶素子の製造方法。

【請求項10】 少なくとも一方が透明な1対の電極付き基板と、該基板間に保持され、樹脂壁及び液晶を含む複合膜とを有し、該電極が画素を形成している液晶素子を製造する方法であって、(a)電極が設けられた透明基板と仮基板との間に光硬化性樹脂の前駆体を挟持させ、マスク露光により該樹脂前駆体を所定部位で硬化させて樹脂壁を形成する工程と、(b)前記仮基板を剥離除去する工程と、(c)未硬化の樹脂前駆体を除去する工程と、(d)形成された樹脂壁間に液晶を注入して前記仮基板の除去後位置に電極が設けられた正規の基板を設け、前記透明基板とて該液晶を挟み込む工程とを含む

ことを特徴とする液晶素子の製造方法。

【請求項11】 1画素内に前記樹脂壁の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が互いに異なる複数の領域が形成されるように、前記マスク露光において用いるフォトマスクは、各画素に対応する部位に露光用開口を有し、且つ、該露光用開口の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が互いに異なる複数の領域を有するものを用いる請求項10記載の液晶素子の製造方法。

【請求項12】 前記マスク露光に用いるフォトマスクとして、前記樹脂壁を柱状に形成する露光用開口を有するフォトマスクを用いる請求項10又は11記載の液晶素子の製造方法。

【請求項13】 前記光硬化性樹脂が、単官能又は多官能のアクリレート又はメタクリレートである請求項10から12のいずれかに記載の液晶素子の製造方法。

【請求項14】 前記液晶がコレステリック相を示す液晶である請求項10から13のいずれかに記載の液晶素子の製造方法。

【請求項15】 前記コレステリック相を示す液晶が、可視域に選択反射波長を有するものである請求項14記載の液晶素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶と樹脂壁とを含む複合膜を有する液晶素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、メモリ性を有する液晶表示素子が種々提案されている。米国特許第3578844号によると、例えばゼラチン、アラビアゴム等の高分子物質によりカプセル化されたコレステリック液晶を1対の基板間に保持した液晶素子はメモリ性を有し、電圧印加により所定の状態に表示され、この状態は電圧印加後も安定に維持されることが開示されている。この液晶素子は、可視域に選択反射波長を有するコレステリック液晶の配列状態を電圧印加により変化させて反射光量の差により表示を行うものである。

【0003】このような高分子材料とコレステリック液晶とを含む複合膜を有する液晶素子は、単純マトリクス駆動により、TFT・MIM等のメモリ素子なしに高精細表示が可能である。その反面、自己保持性に乏しく外部から加えられた圧力により表示が変化し易い、コントラストが満足できるものではないといった難点もある。

【0004】また、コレステリック液晶の選択反射を利用した反射型の液晶素子は、液晶分子のヘリカル軸が基板に対して垂直となったプレーナ配列状態とヘリカル軸が不規則な方向ないしは基板に対してほぼ平行となったフォーカルコニック配列状態との間で表示を切り換えるが、プレーナ配列で液晶分子のヘリカル軸が揃い過ぎると、表示される状態は視角の影響を強く受けるようにな

る。例えば、基板に対し垂直な方向から見て透明状態にある場合にも視線が基板の垂線方向から外れるにつれて濁って見えるようになる。

【0005】さらに、可視域の光を選択反射するコレステリック液晶では、ヘリカルピッチを調整することにより色調の調整を行うことはできるが、明るさを制御することは困難であり、明るさの中間調表示、多階調表示を行うことが困難である。視角依存性の点については、特表平6-507505号公報によると、全重量の10重量%以下の樹脂を添加したコレステリック相を示すカイラルネマティック液晶を1対の基板間に保持した液晶素子は、少量添加された樹脂により、樹脂の近くの領域の液晶は該樹脂と相互作用して、樹脂から離れた領域の液晶よりも印加された電場に対して応答性が少なくなり、その結果視角依存性が改善されることが開示されている。

【0006】しかし、このように液晶に少量の樹脂を添加する方法では、液晶の添加量が少ないために自己保持性に乏しく、基板表面に加えられた圧力により表示が変化し易い。このような難点は、樹脂の添加量を多くすることにより回避できるが、この場合駆動電圧の上昇、コントラストの低下といった新たな問題が生じる。これに対し、特開平6-301015号公報によると、画素間に形成された樹脂隔壁と該隔壁間に形成された液晶領域とを含む複合膜を有する液晶素子が開示されている。この隔壁構造は、液晶と樹脂の相溶液にフォトマスクを介して紫外線照射することにより、紫外線が照射された部位で樹脂が硬化してフォトマスクに対応した樹脂壁が形成されたものである。

【0007】このような樹脂の隔壁構造を有する液晶素子は、液晶の流動が抑制されて自己保持性に富む。また、液晶領域の形状を均一化できるとともにその位置を正確に定めることができるため、各液晶領域ごとの駆動電圧を揃えることができ、その結果全液晶領域を同時に作動させるための駆動電圧を低くすることができる。また、液晶領域が隔壁で区切られたある程度の大きさのものであるため、液晶領域が樹脂間に細かく分散された液晶素子に比べてコントラストが良好である。また、基板の周縁部のシーリングが不要であるという利点もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、コレステリック液晶が双安定性を示すことから中間調表示については多階調表示が困難であるという点については、いまだに解決されていない。また、樹脂壁を重合相分離法で形成する方法では、液晶中に未硬化の樹脂前駆体が残留して該残留成分により液晶の相転移温度（クリアリングポイント）が低下したり液晶の選択反射波長がシフトする恐れがある。また、樹脂壁中に液晶が取り込まれ易く樹脂壁の強度、耐久性、基板への接着強度が低下する恐れがある。さらに、使用できる樹脂の種類がやや限定さ

れるといった難点がある。

【0009】そこで本発明は、コレステリック相を示す液晶を用いて容易に多階調表示を行うことができる液晶素子及びその製造方法を提供することを課題とする。また、本発明は、少なくとも一方が透明である1対の基板と、該基板間に保持され、樹脂壁と液晶を含む複合膜とを有する液晶素子を製造する方法であって、未硬化の樹脂前駆体の影響が無く且つ樹脂壁中に液晶を含まない液晶素子が得られ、また広い範囲から樹脂を選択して製造できる液晶素子の製造方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明は、少なくとも一方が透明な1対の電極付き基板と、該基板間に保持され、樹脂壁及びコレステリック相を示す液晶を含む複合膜とを有し、該電極が画素を形成している液晶素子であって、前記複合膜は1画素内に前記樹脂壁の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が互いに異なる複数の領域が存在するものであることを特徴とする液晶素子を提供する。

【0011】また、本発明はかかる液晶素子の製造方法であって、少なくとも一方が透明な1対の電極付き基板間に光硬化性樹脂の前駆体と液晶との混合物を保持させ、透明な基板側からマスク露光により前記混合物を重合相分離させて樹脂壁及び液晶を含む複合膜を形成するようにし、前記マスク露光においては、1画素内に樹脂壁の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が互いに異なる複数の領域が形成されるようにし、各画素に対応する部位に露光用開口を有し、且つ、該露光用開口の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が互いに異なる複数の領域を有するフォトマスクを用いることを特徴とする液晶素子の製造方法を提供する。

【0012】また、前記課題を解決するために本発明は、少なくとも一方が透明な1対の電極付き基板と、該基板間に保持され、樹脂壁及び液晶を含む複合膜とを有し、該電極が画素を形成している液晶素子を製造する方法であって、(a)電極が設けられた透明基板と仮基板との間に光硬化性樹脂の前駆体を挟持させ、マスク露光により該樹脂前駆体を所定部位で硬化させて樹脂壁を形成する工程と、(b)前記仮基板を剥離除去する工程と、(c)未硬化の樹脂前駆体を除去する工程と、(d)形成された樹脂壁間に液晶を注入して前記仮基板の除去後位置に電極が設けられた正規の基板を設け、前記透明基板とて該液晶を挟み込む工程とを含むことを特徴とする液晶素子の製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施形態である液晶素子は、少なくとも一方が透明な1対の電極付き基板間に、樹脂壁と室温でコレステリック相を示す液晶とを含む複合膜が保持されており、該電極は画素を形成し

ており、該複合膜は1画素内に該樹脂壁の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が異なる複数の領域が存在するものである。

【0014】本発明の好ましい実施形態の液晶素子は、例えば次のようにして製造できる。少なくとも一方が透明な1対の電極付き基板を、該電極を内側に、スペーサを介して組み立て、この基板間に、室温でコレステリック相を示す液晶と、光硬化性樹脂の前駆体（例えば紫外線硬化性樹脂の前駆体）であるモノマー又はオリゴマーと、重合開始剤とを所定の比率で混合した混合液を満たす。次いで、透明基板の外側に所定パターンを有するフォトマスクを置き、該フォトマスクを介して所定照度の光（例えば紫外線）を該コレステリック相を示す液晶のクリアリングポイント以上の温度で照射する。これにより、光が照射された部位で樹脂モノマー又はオリゴマーが硬化し、液晶と樹脂とが相分離して、マスク形状に対応した樹脂壁が形成される。

【0015】前記複合膜を保持する「基板」は、可撓性のある又は可撓性に乏しい板状部材、柔軟性のあるフィルム等を含む概念のものであり、例えば、1対の基板のうち一方が複合膜を保持し得るだけの硬度を有する板状のものであり、他方が該複合膜を保護するための、例えばフィルム状のものであることも考えられる。露光時の光照射側の基板が厚いと、露光時の光の広がりや回折の影響で所望の樹脂壁形状が得られないため、露光に用いる光学系によっても異なるが、その厚さは0.5mm程度以下であることが好ましい。より好ましくは0.2mm程度以下である。露光の方法としては迷光の影響を受け難い投影露光が好ましいが密着露光によっても作製でき、この場合は光照射側の基板は、マスクパターンの最小形状（露光用開口ピッチの最小寸法）の10倍程度までの厚さにすることが好ましい。

【0016】光（例えば紫外線）照射により樹脂を硬化させるため、光照射する側の基板材料は、光（例えば紫外光）に対して散乱吸収のないものを用いることが好ましい。例えば、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネイト、ポリエーテルスルホン等を採用できる。電極については、透明電極としてはITO（Indium Tin Oxide）、 SnO_2 、 InO_3 等の材料からなる電極、薄い金属膜からなる電極等を用いることができる。

【0017】電極による画素形成方法としては、少なくとも一方をマトリクス状の電極とする方法、一方の電極を多数の並行した線状のものと他方の電極をそれと直行する多数の並行した線状のものとする方法等が挙げられる。前記のコレステリック相を示す液晶としては、コレステリック液晶やネマティック液晶に所定のヘリカルピッチが得られるようにカイラル材料を添加したカイラルネマティック液晶等を用いることができる。

【0018】ネマティック液晶としては、シアノビフェニル系、トラン系、ピリミジン系等の正の誘電異性を

有するネマティック液晶を用いることができ、具体的には、例えばMN1000XX（チソ社製）、ZL1-1565、BL-009（以上メルク社製）等を用いることができる。カイラル材料としては、不斉炭素を有する化合物で液晶分子に旋光性を誘起するものを用いることができ、具体的には、例えばカイラルドーパントS-811、S-1011、CB15、CE2（以上メルク社製）等を用いることができる。また、コレステリック液晶（コレステリックノナノエイト）CN（メルク社製）もカイラル剤として使用できる。

【0019】前記樹脂の前駆体としては、液晶との相互作用、信頼性、基板との密着性等の観点から、紫外線硬化型のモノマー又はオリゴマーであって、単官能又は多官能のアクリレート又はメタクリレートのモノマー又はオリゴマーを用いることが好ましい。前記樹脂壁には、柱状のもの、壁状ではあるが連続した液晶領域が得られるもの、1画素内で液晶を独立した複数の領域に分散させることができる隔壁状のもの等が含まれる。画素間の非表示領域に隔壁状の樹脂壁が形成され、且つ、1画素内に前記いずれかの形状の樹脂壁が設けられたものでもあってもよい。いずれの場合も樹脂壁は、複合膜が十分な自己保持性を有し、該複合膜を挟持する基板が柔軟な材料からなる場合にも外部からの圧力により表示が変化した難い液晶素子となるような形状のものとする。

【0020】特に、柱状の樹脂壁とすることが好ましい。これは、液晶との接触面積が広いことにより液晶と相互作用し易くなり、これによりコレステリック液晶のメモリ性がより安定化し、また後述するように、樹脂壁の形状等が異なる各領域間での駆動電圧の差を大きくできるとともに、視角依存性の改善効果が大きくなるからである。また、形成された複合膜中に気泡が生じ難くなる。さらに、柱状の樹脂壁とする場合、液晶と樹脂前駆体との混合物から重合相分離により樹脂壁を形成する方法の他、後述するように、1対の基板間に予め樹脂柱を形成した後該基板間に液晶を注入する方法によっても複合膜を形成できる。

【0021】樹脂壁間隔は、相分離過程で樹脂前駆体が濃度差による凝集を起こしたり、マスク露光時のマスク境界での光回折の影響による重合等で樹脂壁間に残存しない程度とする。この間隔は樹脂の種類、液晶の種類及び樹脂の重合速度等により異なる。重合開始剤は、樹脂のラジカル重合を光（例えば紫外線）照射により誘起することができる材料を用いることができ、具体的には、例えば紫外線照射により誘起することができるDAROCUR1173、IRGACUR184（いずれもチバガイギー社製）等を用いることができる。

【0022】重合相分離は、液晶が等方相となる温度（液晶のクリアリングポイント以上の温度）で行う。それ以下の温度で行うと、重合相分離過程で液晶が部分的に析出して、紫外線を散乱してコントラスト低下の原因

となったり、析出した液晶が基板表面に付着して基板の接着性低下の原因となる。また、液晶ドメイン間のディスプレイレーションによる光の散乱成分をカットするために、液晶中に微量の染料を含ませたり、光反射側の基板の外側にカラーフィルターを設けることができる。なお、染料として、液晶の選択反射波長以外の波長のスペクトル光を吸収するような染料を用いれば、コントラストを向上させることもできる。この場合、染料は液晶及び樹脂壁のいずれに取り込まれるものであってもよい。液晶又は樹脂壁に添加する染料としては、例えばS I-426、M-483（いずれも三井東圧染料社製）等の液晶表示用二色性色素を用いることができる。

【0023】スペーサとしては、プラスチック、ガラス等の材料からなるものを用いることができ、予め基板に散布する、樹脂前駆体に混入する等の方法で使用する。その直径は、複合膜の膜厚として予定した厚さとはほぼ同じ又は若干小さくする。これは、複合膜の膜厚は樹脂壁の高さによりほぼ定まるが、樹脂壁の高さより若干厚くなるからである。

【0024】コレステリック相を示す液晶を用いた液晶素子を電圧印加により駆動する場合、高低2種類のパルス電圧を印加し液晶分子の配列をプレーナ配列とフォーカルコニック配列との間で切替える。この状態は電圧印加停止後も安定に保持される。コレステリック相を示す液晶は、ヘリカル軸が基板に対して垂直に並んだプレーナ配列状態でヘリカルピッチと該液晶の平均屈折率の積に対応する波長の光を選択的に反射するため、選択反射波長が例えば赤色域、青色域、緑色域にある液晶を用いれば、プレーナ配列状態で各波長の光を選択的に反射してそれぞれ赤、青、緑に着色して見える。また、各色の液晶層を積層することによりマルチカラー表示も可能である。また、選択反射波長を例えば赤外域に設定することにより透明に見える。カイラルネマティック液晶では、カイラル剤の添加量を調整してヘリカルピッチを調整することにより、選択反射波長を調整できる。

【0025】また、コレステリック相を示す液晶は、ヘリカル軸が不規則な方向を向いたフォーカルコニック配列状態で入射光を散乱して白濁して見える。コレステリック液晶のヘリカルピッチが短くと散乱が小さくなって、ヘリカル軸が基板に対してほぼ平行に並ぶようになり、透明に近い状態が得られる。従って、プレーナ配列とフォーカルコニック配列の2状態を切り換えることにより、選択反射（プレーナ配列）→透明（フォーカルコニック配列）、選択反射（プレーナ配列）→白濁（フォーカルコニック配列）又は透明（プレーナ配列）→白濁（フォーカルコニック配列）の表示を行うことができる。

【0026】また、選択反射波長を可視域に設定し、一方の基板の外側に任意の背景色層を設けておくことにより、選択反射（プレーナ配列）→背景色（フォーカルコ

ニック配列）の表示を行うこともできる。本発明の好ましい実施形態の液晶素子において、コレステリック相を示す液晶として、代表的には可視域に選択反射波長を有するものが用いられる。

【0027】このようにして得られた本発明の好ましい実施形態である液晶素子の1画素に対応する部分の断面を図1(A)に示す。この液晶素子は、マトリクス状の透明電極2a、2bがそれぞれ設けられた1対の透明基板1a、1bが、透明電極2a、2bを内側にして組み立てられ、その間に複合膜3が保持されたものである。また、基板1bの外側には黒色の光吸収層4が設けられている。複合膜3はここでは液晶3aと円柱状の樹脂壁3bとからなり、1画素内に、樹脂柱3bの直径及び形状が異なる四つの領域A1、A2、A3、A4が存在している。また、図1(B)は、図1(A)における複合膜3のX-X'線に沿った断面図である。但し、図1(A)に比べて縮小して示してある。

【0028】図1(A)に示すように、各樹脂柱は端部に若干の傾斜があるため、透明電極2a、2b間に電圧を印加したとき、形成される電界が樹脂柱3bを横切ることになり、樹脂柱3bに分圧される。端部の傾斜は、光（例えば紫外線）照射を行うと樹脂モノマーの重合が空間的に広がりながら進むため、最初に重合が始まる光照射側で樹脂壁が広がった構造となったものである。また、照射する光は並行光である方が均一な重合を行う上では好ましいが、光の広がり角や入射方向を調整することにより樹脂柱の形状を制御することもできる。

【0029】本発明の好ましい実施形態の液晶素子は、複合膜の1画素内に樹脂壁の密度、配列ピッチ及び形状の1又は2以上が異なる複数の領域が存在するため、印加された電圧の樹脂による分圧の程度が各領域で異なり、実際に液晶に印加される電圧の大きさが各領域で異なってくる。また、液晶分子の動きは樹脂壁との相互作用（アンカリング）により制限されるが、その程度は樹脂壁の形状等により異なってくる。そして、これらのことから、各領域を所定の状態にするために必要な駆動電圧が異なり、所定電圧を印加した場合の反射率が各領域で異なってくる。

【0030】図1(A)の液晶素子の透明電極2a、2b間に印加されるパルス電圧の大きさと領域A1～A4の反射率との関係を図2(A)に模式的に示す。なお、これは初期状態がプレーナ配列の場合のものである。このように各領域で、フォーカルコニック配列（低反射率状態）に切り変わる電圧及び再びプレーナ配列（高反射率状態）に切り変わる電圧が異なる。また、この場合の、パルス電圧の大きさと領域A1～A4を含む画素全体の反射率との関係を図2(B)に模式的に概略図示する。画素全体の反射率は各領域の反射率の平均値となるため、このように、領域A1～A4の全てがプレーナ配列となったときの反射率状態と、領域A1～A4の全て

がフォーカルコニック配列となったときの反射率状態との間に多数の反射率状態が得られる。従って、複合膜に印加する電圧の大きさを調整することにより多階調表示を行うことができる。例えば、選択反射波長が緑色域になるように調整したコレステリック液晶を用いることにより、緑色と黒色との間で多階調表示を行うことができる。

【0031】図1に示す液晶素子の複合膜(画素)をプレーナ配列からフォーカルコニック配列に切り変えると最も高い電圧を要する領域A4を該配列にできる電圧V1は、その画素がフォーカルコニック配列となった後再びプレーナ配列に切り変わるのに最も低い電圧で済む領域A1を該配列にできる電圧V2より小さいことが好ましく、これにより、全領域がフォーカルコニック配列となった最も低反射率状態を得ることができる。また、本発明の好ましい実施形態の液晶素子は、樹脂壁を有するため自己保持性に富み、基板が柔軟なものである場合も外部からの圧力に対して表示が変化し難い。極端な場合、複合膜を1対のフィルム状基板で保持してシート状の液晶素子とすることもできる。

【0032】また、樹脂壁の存在によりプレーナ配列での液晶分子の配列が乱されて、視角依存性が改善される。また、本発明の好ましい実施形態の液晶素子は、次のような方法によっても製造できる。透明電極が設けられた透明基板(第1基板)と仮基板とを、該電極を内側に、スペーサを介して組み立て、これらの基板間に、例えば紫外線硬化型の樹脂の前駆体であるモノマー又はオリゴマーに、重合開始剤を1~3重量%添加した混合液を満たす。次いで、第1基板の外側に所定パターンを有するフォトマスクを置き、該フォトマスクを介して所定照度の紫外線を照射する。これにより、光が照射された部位で樹脂モノマー又はオリゴマーが硬化して樹脂壁が形成される。

【0033】使用可能な基板、樹脂前駆体、フォトマスク、樹脂壁の形状、重合開始剤、電極、スペーサ等については、前記光重合相分離法による樹脂壁形成の場合と同様である。次いで、樹脂壁を第1基板上に残し仮基板を剥離する。仮基板剥離方法は、それには限定されないが、簡単な方法としては、仮基板に剥離剤(例えばセパラック RA450、山一化学工業(株)製)を薄く塗布しておき仮基板と複合膜との接着性を低下させる方法、仮基板として離型性の良いポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いる方法等を例示できる。また、第1基板にカップリング剤(例えばサエラエース S710、チッソ(株)製)を塗布しておくことにより樹脂壁と第1基板との密着性を向上させることができる。

【0034】次いで、未硬化の樹脂前駆体を除去する。未硬化物は有機溶剤を用いて洗浄除去する。有機溶剤としては、形成された樹脂壁に影響を及ぼさないもの、例

えばエタノール、メタノール、イソプロピルアルコール(IPA)、ヘキサン等を用いることができる。次いで、未硬化物を洗浄除去した後の樹脂壁間に液晶を満たし、樹脂壁及び液晶を、電極が設けられた新たな基板(第2基板)で挟み込み、基板周縁部を接着剤等で密閉する。樹脂壁が基板周縁部をシールするような形状のものである場合はそのような接着剤等による密閉は不要である。

【0035】このようにして、1対の電極付き基板間に液晶と樹脂壁を有する複合膜が保持された液晶素子が得られる。以上説明した方法によると、液晶中に未硬化の樹脂前駆体が残留する恐れがなく、該残留物による液晶の相転移温度の低下、選択反射波長のシフト等を回避できる。また、樹脂壁中に液晶が取り込まれる恐れがなく、液晶の混入による樹脂壁の強度の低下、耐久性の低下、基板への密着性の低下等を回避できる。また、重合相分離法により樹脂壁を形成する場合は、液晶と樹脂前駆体との相溶性が必要であること、液晶と樹脂との相分離が材料によっては困難であること等の理由で樹脂材料が限定されるが、前記方法によると、広い範囲から樹脂材料を選択して液晶素子を製造することができる。

【0036】なお、前記方法において、樹脂壁をスクリーン印刷、インクジェット等の手法で形成することもできる。これらの場合、樹脂材料は光硬化性樹脂に限られず、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂も使用できる。また、樹脂壁が複合膜中で液晶を分散させず連続した液晶領域を形成するようなものである場合、例えば柱状である場合、第1基板と第2基板との間に樹脂壁を形成した後該基板間に液晶を注入する方法、第1基板に樹脂壁を形成してこれに第2基板を接着した後該基板間に液晶を注入する方法等も可能である。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

ネマティック液晶のMN1000XXとZLI-1565を1:1で混合したものと、カイラル材料としてCN及びS811を2:1で混合したものを、カイラル材料35.4重量%添加により、選択反射波長が560nmになるように混合調整してカイラルネマティック液晶材料Aを得た。液晶材料Aのクリアリングポイントは61.3℃である。この液晶材料Aと光硬化性樹脂2,4-ジブロモフェノールエポキシアクリレート(モノマー)を8:2で混合した混合物を、10μmのスペーサを散布した、1対の透明電極付き基板(厚さ0.2mm)の間に注入した。次いで、一方の基板の外側に図3に示すフォトマスクを設けた状態でこのフォトマスクを介して基板に向けて紫外線(15mW/cm²)を照射し、6

5℃の温度下で樹脂を重合させた。また、紫外線照射は紫外線の反射がないように背景に黒色吸収層をおいて行った。なお、図3は図示の簡略化のため、フォトマスク中の1画素分を示しており、実際のフォトマスクはこれを多数有している。

【0038】図3のフォトマスクは、四角柱状の樹脂柱に対応する開口の配列ピッチP及び一辺の長さdが異なる4領域B1、B2、B3、B4を1画素に対応させて有するものである。領域B1は、 $P=30\mu\text{m}$ 、 $d=10\mu\text{m}$ （開口率89%）、領域B2は $P=40\mu\text{m}$ 、 $d=15\mu\text{m}$ （開口率86%）、領域B3は $P=60\mu\text{m}$ 、 $d=25\mu\text{m}$ （開口率82%）、領域B4は $P=100\mu\text{m}$ 、 $d=50\mu\text{m}$ （開口率75%）である。

【0039】複合膜を冷却後、樹脂壁構造を偏光顕微鏡観察すると、等方的な樹脂の領域とフォーカルコニック配列の液晶のファンシェイブが基板のどちら側からも観察され、柱状の樹脂壁が形成されていることが分かった。この液晶素子の電極間に±200V、5msecの高電圧パルスを加えて全領域をプレーナ配列にした後、パルス電圧の波高値を変化させながら液晶の状態を変化させたところ多階調表示が可能であった。なお、領域B1～B4対応部分の視感反射率をそれぞれ反射分光測色計CM-1000（ミノルタ（株）社製）にて測定した。但し、前記視感反射率測定にあたっては、各領域B1～B4対応部分の面積が小さく反射率測定が困難であるため、各領域B1～B4とそれぞれ同じ開口ピッチP及び一辺の長さdを有するフォトマスクを用いて単一領域からなる複合膜を有する4種類の液晶素子を製造し、各液晶素子の複合膜の反射率を測定するようにした。電圧の大きさと各領域の視感反射率との関係を図4に示す。各領域の反射率曲線が異なるため、1画素内に領域B1～B4に対応する複数領域を設けることにより多階調表示が可能であることが分かる。

【0040】また、前記と同様にして、開口率は同じ75%で、樹脂柱（四角柱）に対応する露光用開口のピッチP及び一辺の長さdが異なる4領域C1、C2、C3、C4（それぞれ前記領域B1、B2、B3、B4に対応する）を1画素に対し有するフォトマスクを用いて複合膜を有する液晶素子を製造した。領域C1は、 $P=20\mu\text{m}$ 、 $d=10\mu\text{m}$ 、領域C2は $P=40\mu\text{m}$ 、 $d=20\mu\text{m}$ 、領域C3は $P=60\mu\text{m}$ 、 $d=30\mu\text{m}$ 、領域C4は $P=100\mu\text{m}$ 、 $d=50\mu\text{m}$ である。

【0041】この液晶素子について、前記と同様にして測定した、パルス電圧の大きさと各領域の視感反射率との関係を図5に示す。この場合も、各領域の反射率曲線が異なるため、1画素内に領域C1～C4に対応する領域を設けることにより多階調表示が可能であることが分かる。また図3のフォトマスクを用いて製造した液晶素子とは、各領域の樹脂壁のピッチ、形状等が異なるために駆動電圧が異なっている。なお、領域C1～C4対応

部分の視感反射率測定も、前記B1～B4対応部分の視感反射率測定と同様にして行った。

【0042】なお、図4及び図5より、樹脂柱の太さ（一辺の長さd）及び配列ピッチPが小さく、樹脂柱の密度が高い領域の方が駆動電圧が高くなることが分かる。次に、図6を参照してもう一つの実施例を説明する。

実施例2

第1基板5aとして透明電極（シート抵抗 100Ω 、厚さ $120\mu\text{m}$ ）5a'を設けたガラス基板を用い、単官能アクリレートモノマーR128H（日本化薬社製）に重合開始剤IRGACURE184（チバガイギー社製）を5重量%混合したものをこの第1基板の透明電極側に塗布し、 $10\mu\text{m}$ のスペーサを介して仮基板であるPETフィルム5bで挟み込んだ。

【0043】次いで、第1基板5aの外側にフォトマスク7を密着させた状態で、紫外線（ $6\text{mW}/\text{cm}^2$ ）を4秒間照射して樹脂を重合させた。また、紫外線照射は紫外線の反射がないように背景に黒色吸収層をおいて行った。光源と基板との距離は30cmとした。また、照射光は並行光線とはならず拡散光線となった。このフォトマスク7は、開口7aのピッチP及び一辺の長さdが異なる3種類の領域D1、D2、D3を1画素に対し有するものである。領域D1は、 $P=40\mu\text{m}$ 、 $d=20\mu\text{m}$ 、領域D2は $P=60\mu\text{m}$ 、 $d=30\mu\text{m}$ 、領域D3は $P=100\mu\text{m}$ 、 $d=50\mu\text{m}$ である。開口率は各領域で同じである。

【0044】これによりマスクパターンに応じた高さ $10\mu\text{m}$ の樹脂柱群が形成された。このときの樹脂柱等の断面の一部を、図6（A）に示す。電極層5a'が設けられた第1基板5aとPETフィルム5bとの間に樹脂材料が保持され、ガラス基板5aの外側に置かれたフォトマスク7の開口部7aに対応した位置に樹脂柱6bが形成され、樹脂柱6bは、紫外線照射側が広がった形状となっている。樹脂柱6b間には未硬化の樹脂モノマー6b'が存在する。

【0045】次いで、PETフィルムを剥離し、未硬化の樹脂モノマーをエタノールで洗浄除去した。このときの樹脂柱等の状態の断面を図6（B）に示す。これを、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて樹脂柱6b側から観察したところ、露光された部位にのみ樹脂が残っていることが確認された。次いで、ネマティック液晶のMN1000XXとZLI-1565を1:1で混合したものと、カイラル材料としてCN及びS811を2:1で混合したものを、カイラル材料35.4重量%添加により、選択反射波長が 560nm になるように調整してカイラルネマティック液晶材料Aを得た。前記得られた樹脂柱間に液晶材料Aを塗布し、新たな透明電極（第2電極）5c'を有する基板5cで挟み圧力をかけながら、紫外線硬化性樹脂を用いて基板周縁部を密封した。な

お、第2基板5cは透明電極層5c'を内側にして樹脂壁6b及び液晶6aを挟み込んだ。このようにして、その断面を図6(C)に示すような複合膜6を有する液晶素子が得られた。

【0046】電極5a'、5c'間に5msecの交流パルス電圧を印加し、電圧の大きさを種々変化させたと
ころ、例えば200Vの高電圧パルス印加により液晶は
プレーナ配列状態となり、複合膜6は選択反射により緑
色に見え、また例えば100Vの低電圧パルス印加によ
り複合膜6は弱い散乱状態となって着色が消えた。各状
態はパルス電圧印加停止の24時間後も維持された。こ
れにより、緑色と透明との間で表示を行えることが分か
った。

【0047】また、この液晶素子について、初期状態を
プレーナ配列とした複合膜に種々の大きさのパルス電圧
を印加したところ多階調表示が可能であった。なお、前
記実施例1と同様にして各領域D1、D2、D3の視感
反射率を測定したところ、各領域で異なる反射率曲線が
得られた。このことから、この場合も、1画素内に領
域D1〜D3に対応する複数領域を設けることにより多
階調表示が可能であることが分かる。

【0048】また、前記実施例2において、紫外線照射
時間を4秒間から7秒間にしたところ、未硬化の樹脂モ
ノマーをエタノールで洗浄除去した後の樹脂柱の状態
は、図7に示すように、第1基板上の露光されなかった
部分にも樹脂層が形成されたものとなり、その結果プレ
ーナ配列を選択するための電圧が高くなった。また、前
記実施例2において、図8(A)のようなパターンのフ
ォトマスクを用いて樹脂壁を形成した場合、図8(B)
のような形状の隔壁状の樹脂壁が形成されたが、この場
合、液晶注入工程で気泡が入り易くなった。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように本発明によると、コ
レステリック相を示す液晶を用いて容易に多階調表示を
行うことができる液晶素子及びその製造方法を提供する
ことができる。また、本発明によると、少なくとも一方
が透明である1対の基板と、該基板間に保持され、樹脂
壁と液晶を含む複合膜とを有する液晶素子を製造する方
法であって、未硬化の樹脂前駆体の影響が無く且つ樹脂
壁中に液晶を含まない液晶素子が得られ、また広い範囲
から樹脂を選択して製造できる液晶素子の製造方法を提
供することができる。

供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図(A)は本発明の好ましい実施形態の液晶素
子の1例の1画素対応部分の断面を示す図であり、図
(B)は図(A)の液晶素子の複合膜のX-X'線に沿
った断面を示す図である。

【図2】図(A)は、図1の液晶素子の複合膜に印加さ
れるパルス電圧の大きさと、領域A1〜A4のそれぞれ
の反射率との関係を模式的に示すグラフであり、図
(B)は、パルス電圧の大きさと領域A1〜A4を含む
画素全体の反射率との関係を模式的に示すグラフであ
る。

【図3】本発明の1実施例である液晶素子の製造に用い
たフォトマスクを示す図である。

【図4】図3のフォトマスクを用いて製造した液晶素子
における、各領域の印加電圧と視感反射率との関係を示
す図である。

【図5】本発明の他の実施例である液晶素子における、
各領域の印加電圧と視感反射率との関係を示す図であ
る。

【図6】図(A)、図(B)、図(C)はそれぞれ、本
発明の好ましい実施形態の液晶素子を、樹脂壁を予め作
製する手法で製造する方法を説明する図である。

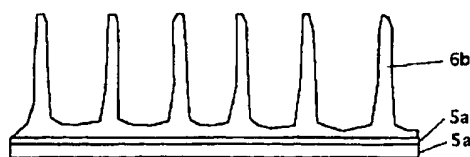
【図7】本発明のさらに他の実施例において、樹脂硬化
のための紫外線照射時間を長くした場合に形成された樹
脂壁の構造を示す図である。

【図8】図(A)は、フォトマスク開口パターンのさら
に他の例を示す図であり、図(B)は、図(A)の開口
パターンのフォトマスクにより得られた樹脂壁構造を示
す図である。

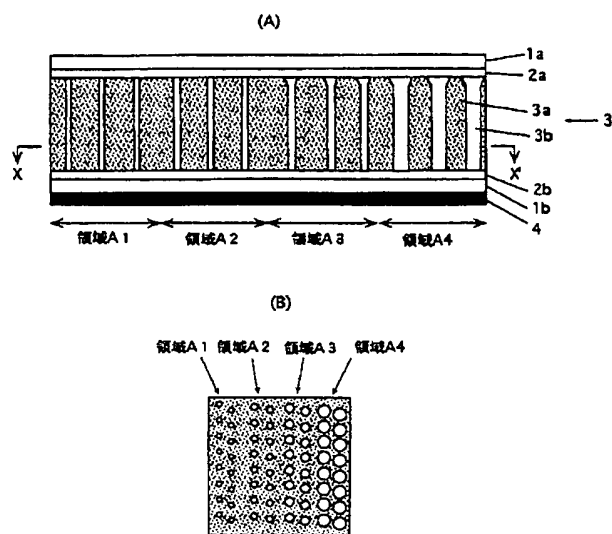
【符号の説明】

- 1a、1b、5a、5c 透明基板
- 2a、2b、5a'、5c' 透明電極
- 3、6 複合膜
- 3a、6a コレステリック相を示す液晶
- 3b、6b 樹脂柱
- 4 光吸収層
- 5b PETフィルム
- 6b' 樹脂モノマー
- 7 フォトマスク
- 7a フォトマスク7の開口部

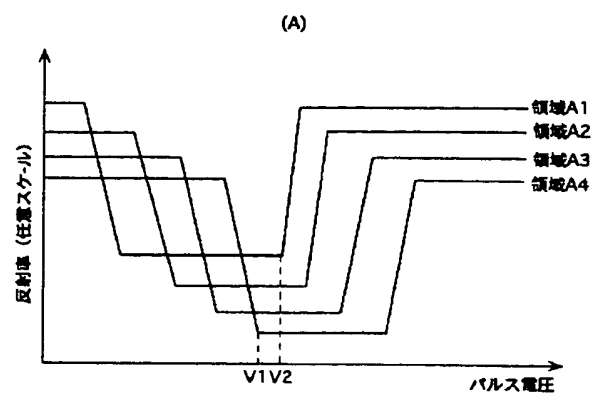
【図7】



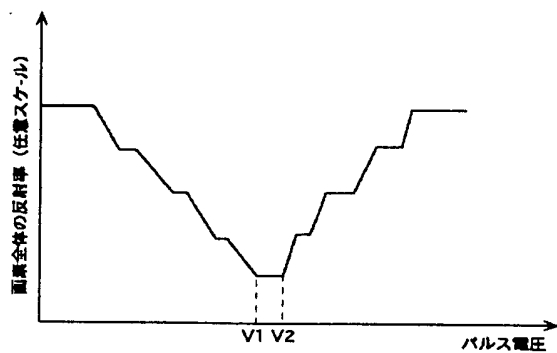
【図1】



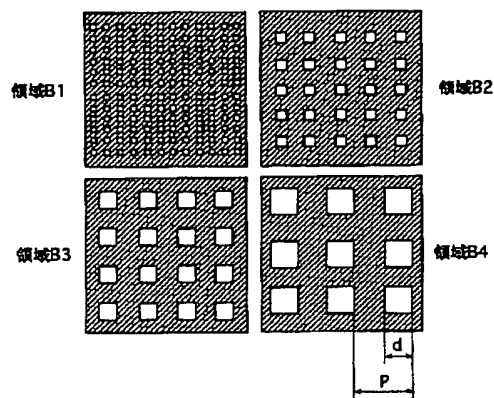
【図2】



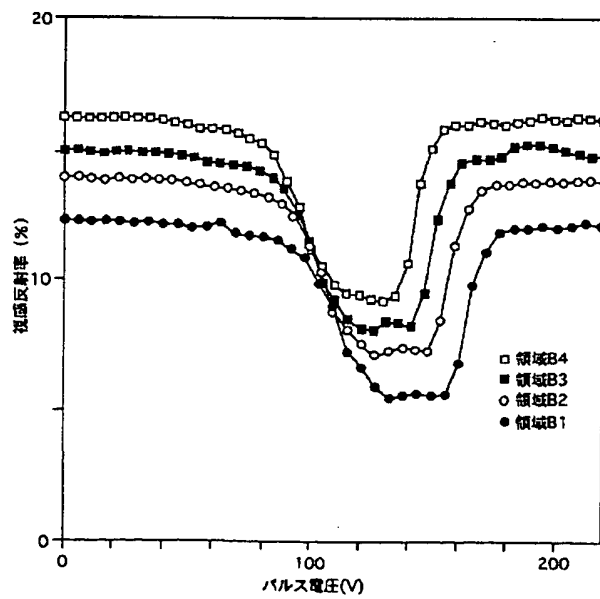
(B)



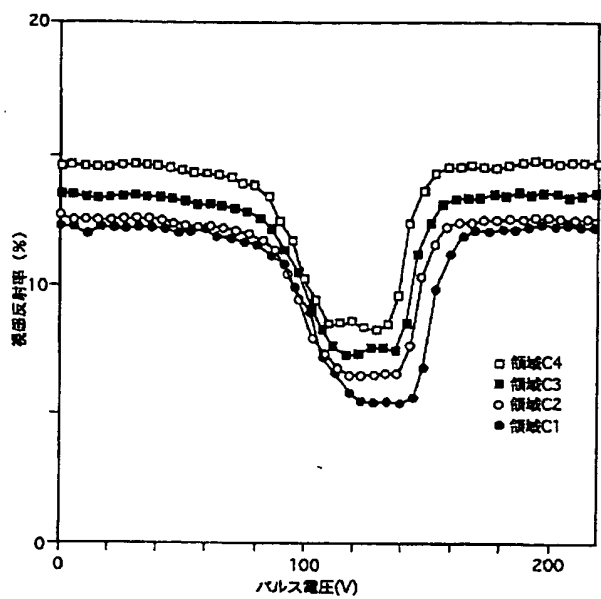
【図3】



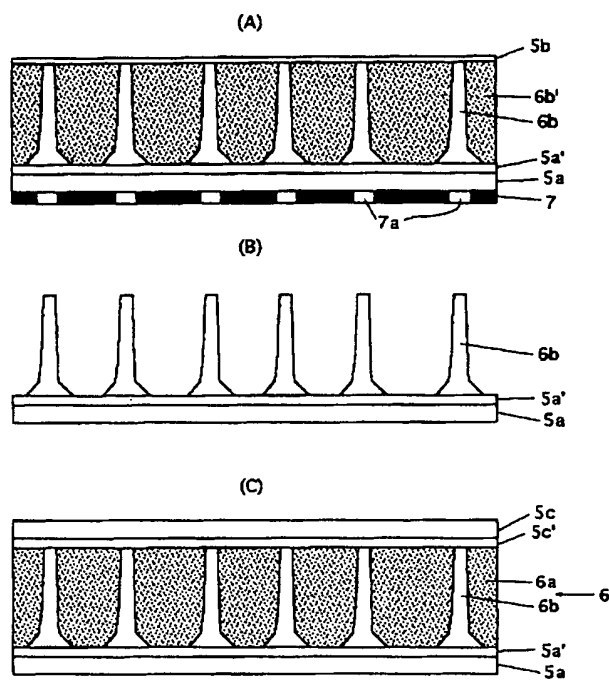
【図4】



【図5】



【図6】



【図8】

